

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06. 8. 2004

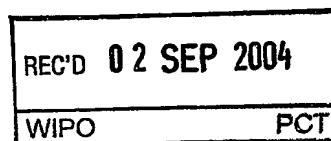
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 2 3 5 7 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 3 5 7 6]

出 願 人
Applicant(s): J S R 株式会社

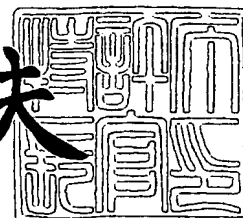


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 J010-10873
【提出日】 平成16年 1月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内
 【氏名】 江幡 敏
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内
 【氏名】 大嶋 昇
【特許出願人】
 【識別番号】 000004178
 【氏名又は名称】 J S R株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081994
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103218
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 牧村 浩次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100107043
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高畑 ちより
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110917
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 亨
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014535
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9912908

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) パラジウム化合物、

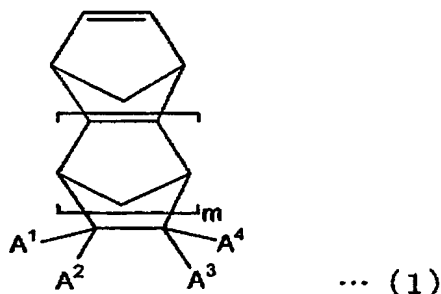
(B) イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物およびルイス酸性のアルミニウムまたはルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物、および、

(C) 炭素数 3～15 のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基で、そのコーンアングル (Cone Angle; θ deg) が 170～200 のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との付加錯体

を含む多成分系触媒の存在下に、

下記一般式 (1) で表される環状オレフィン系化合物を含む単量体を付加重合すること
を特徴とする環状オレフィン系付加重合体の製造方法；

【化 1】



(式 (1) 中、A¹～A⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～15 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、オキセタニル基、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、水酸基よりなる群から選ばれる原子もしくは基であり、これらは炭素数 1～20 のアルキレン基、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも 1 種の原子を含む炭素数 0～10 の連結基により環構造に連結されていてもよい。また、A¹とA²とが、炭素数 1～5 のアルキリデン基、炭素数 5～20 の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数 2～20 の複素環を形成していてもよく、A¹とA³とが、炭素数 5～20 の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数 2～20 の複素環を形成していてもよい。m は 0 または 1 である。)

【請求項 2】

多成分系触媒が、前記 (A)、(B)、(C) に加えて

(D) 有機アルミニウム化合物

を含み、有機アルミニウム化合物 (D) の含有量が、パラジウム化合物 (A) のパラジウム 1 グラム原子当たり、0.1～200 モルであることを特徴とする請求項 1 に記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【請求項 3】

多成分系触媒が、ビシクロ [2.2.1] ヘプター 2-エン構造を有する多環状のモノオレフィンまたは非共役ジエン、単環状の非共役ジエン、および、直鎖状の非共役ジエンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物の存在下で調製された触媒であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【請求項 4】

多成分系触媒が、

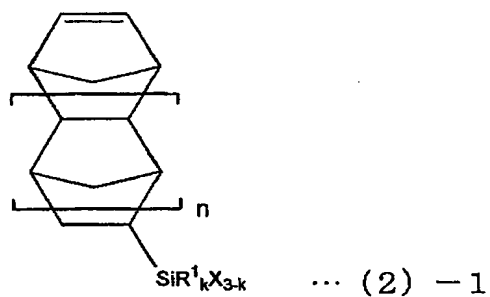
ビシクロ [2.2.1] ヘプター 2-エンおよび／または炭素数 1～15 の炭化水素基を 1 つ以上有するビシクロ [2.2.1] ヘプター 2-エン誘導体の存在下で、前記 (C) を形成した後、

前記 (A) および (B) を添加し、さらに必要に応じて (D) 有機アルミニウム化合物を添加して調製された触媒であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

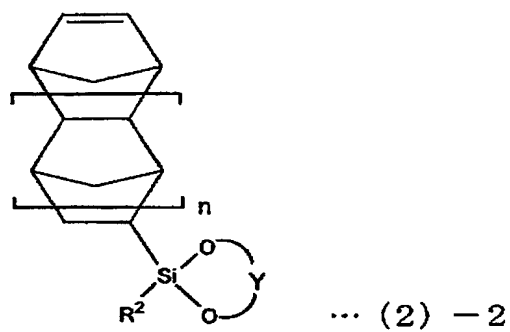
【請求項 5】

単量体が、下記一般式(2)-1または(2)-2で表される環状オレフィン系化合物を含むことを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

【化2】



【化3】



(式(2)-1および式(2)-2中、 R^1 、 R^2 は炭素原子数1~10のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基から選ばれた置換基であり、
 X は炭素数1~5のアルコキシ基またはハロゲン原子であり、
 Y は炭素数2~4の脂肪族ジオールの水酸基の残基であり、
 k は0~2の整数、 n は0または1である。)

【書類名】明細書

【発明の名称】環状オレフィン系付加重合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、環状オレフィン系付加重合体の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、重合活性に優れたパラジウム化合物を含む特定の触媒の存在下に、環状オレフィン化合物を付加重合して、光学用途などに好適に用いられる環状オレフィン系付加重合体を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、軽量化、小型、高密度化の要求に伴い、従来、無機ガラスが用いられていたレンズ類、封止材などの光学部品、バックライト、導光板、TFT基板、タッチパネルなど液晶表示素子部品などの分野で光学透明な樹脂による代替が進んでいる。係る光学透明な樹脂として、高透明性、高耐熱性、低吸水性という特徴を有する、ノルボルネン（ビシクロ〔2.2.1〕ヘプター-2-エン）系の付加重合体が注目されている。

【0003】

また、上記特性に加えて、線膨張係数が小さく熱的な寸法安定性にも優れ、耐薬品性があり、他の部材との接着・密着性に優れた透明樹脂として、ノルボルネン（ビシクロ〔2.2.1〕ヘプター-2-エン）と加水分解性のシリル基を有する環状オレフィンとの付加重合体およびその架橋体が提案されている。

【0004】

ノルボルネンを代表とする環状オレフィン系付加重合体は、Ni、Pd、Ti、Zr、Crなどの遷移金属化合物を用いた触媒を用いて環状オレフィン系単量体を付加重合することにより得られてきた（例えば、非特許文献1参照）。

【0005】

また、極性置換基を有する環状オレフィン系化合物と非極性の環状オレフィン系化合物との付加共重合体は、優れた耐熱性、透明性以外に接着・密着性の向上や、寸法安定性、耐薬品性向上のために架橋化できる共重合体として有用であり、これら共重合体を得る重合触媒として、後周期遷移金属のNi、Pdの単一錯体やNi、Pd化合物を含む多成分系触媒が主として用いられてきた（非特許文献2～11および特許文献1参照）。

【0006】

これらの触媒の中では、煩雑な触媒合成工程を省くため、工業的には単一触媒よりも多成分系のパラジウム触媒が用いられる場合が多い。また、重合活性の優れた触媒として、Pdカチオンの配位子としてホスフィン化合物やアミン化合物を中性ドナーとして用い、弱いカウンターアニオン配位子として超強酸アニオンが知られている（特許文献2～6および非特許文献12参照）。

【0007】

これらの先行技術の多成分系触媒は、次のいずれかの成分を調製することにより得られている。

<触媒系I>

- 1) Pd化合物
- 2) 中性のホスフィンまたはアミン化合物
- 3) Pdカチオンの弱いカウンターアニオンとなりうるイオン性の化合物またはルイス酸性のホウ素またはアルミニウムの化合物
- 4) 有機アルミニウム化合物

<触媒系II>

- 1) 中性のホスフィンやアミン化合物を配位子とするPd化合物
- 2) Pdカチオンの弱いカウンターアニオンとなりうるイオン性の化合物またはルイス酸性のホウ素またはアルミニウムの化合物
- 3) 有機アルミニウム化合物

<触媒系III>

1) σ -アルキル、 σ -アリール、 π -アリルなどPd-C結合を有する中性ドナーを配位子とするPd化合物

2) Pdカチオンの弱いカウンターアニオンとなりうるイオン性の化合物

<触媒系IV>

1) σ -アルキル、 σ -アリール、 π -アリルなどPd-C結合を有する中性ドナーを配位子とするPd化合物

2) ルイス酸化合物

これらの触媒には、いずれも、中性ドナーのホスフィンまたはアミン化合物が含まれている。しかしながら、 σ -アルキル、 σ -アリール、 π -アリルなどPd-C結合を有する中性ドナーを配位子とするPd化合物はその錯体合成が煩雑となり、工業的には必ずしも有利とは言えない。

【0008】

これらPd化合物を含む多成分系触媒は前周期のTi、Zr化合物を含む多成分系触媒より、水、メタノールなどに比べ耐性があるが、重合活性向上のために添加される中性ドナーのホスフィンが貯蔵中に酸素が存在するとホスフィンオキシドへ酸化されやすく、重合活性の低下を招く場合がある。特に少ない触媒量での重合においては微量の酸素の存在でも触媒成分が異なるものとなり、その影響が大きい。

【0009】

このため、工業生産上、重合系に微量な酸素が存在しても重合速度、生成重合体の品質のバラツキの少ない触媒系が求められている。

【0010】

また、接着・密着性、あるいは耐溶剤性、耐薬品性を有する環状オレフィン系付加重合体架橋物を製造する場合には、架橋基となる加水分解性シリル基、エステル基などの極性の置換基を有する環状オレフィン系化合物と、非極性の環状オレフィン系化合物とを付加重重合反応させて、架橋体の前駆体となる共重合体を製造する工程を通常有するが、このような付加重重合反応で形成された共重合体からは、パラジウム原子の除去が困難である場合が多い。このため、該共重合体の残留パラジウムが多いと光学透明性の低下を招くという問題がある。

【0011】

このため、少ないパラジウム触媒量での重合ができ、加水分解性のシリル基、エステル基、イミド基、酸無水物基など極性基を含んでも高活性な触媒が求められている。

【0012】

本発明者は、このような状況に鑑みて鋭意研究した結果、多成分系触媒の中性ドナー成分として、ホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との錯体を用いた新規な触媒を用いた場合に、環状オレフィン系化合物の付加重重合を高活性で行うことができ、また、加水分解性のシリル基などの極性置換基を有する環状オレフィン系化合物を含むモノマーを用いても、高活性で付加(共)重合できることを見出して本発明を完成するに至った。

【特許文献1】米国特許第3,330,815号

【特許文献2】特開平5-262821号公報

【特許文献3】国際公開第00/20472号

【特許文献4】米国特許第6,455,650号

【特許文献5】特開平10-130323号公報

【特許文献6】特開2001-98035号公報

【非特許文献1】Christoph Janiak, Paul G. Lassahn, Macromol. Rapid Commun. 22, p479(2001)

【非特許文献2】R. G. Schultz, Polym. Lett. VOL. 4, p541, (1966)

【非特許文献3】Stefan Breunig, Wilhelm Risse, Makromol. Chem. 193, 2915(1992)

【非特許文献4】Adam L. Safir, Bruce M. Novak Macromolecules, 1995, 28, 53

96

【非特許文献5】 Joice P. Mathew et al. *Macromolecules* 1996, 29, 2755【非特許文献6】 Annette Reinmuth et al. *Macromol. Rapid Commun.* 17, 173 (1996)【非特許文献7】 B. S. Heinz, *Acta Polymer* 48, 385 (1997)【非特許文献8】 B. S. Heinz et al. *Macromol. Rapid Commun.* 19, 251 (1998)【非特許文献9】 Nicole R. Grove et al. *J. Polym. Sci. Part B*, 37, 3003 (1999)【非特許文献10】 April D. Hennis et al. *Organometallics* 2001, 20, 2802【非特許文献11】 Seung UK Son et al. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 41, 76 (2003)【非特許文献12】 *Macromolecules* 35, p8969-8977 (2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、環状オレフィン系化合物の付加（共）重合体を高活性で製造できる環状オレフィン系付加重合体の製造方法を提供することを課題としている。また、本発明は、環状オレフィン化合物の（共）重合反応において、微量の酸素が存在しても、重合活性への影響が小さく、極性基、特に加水分解性シリル基を有する環状オレフィン系化合物を含む単量体組成物を共重合した場合にも、高い重合活性で付加共重合することのできる、環状オレフィン系付加重合体の製造方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法は、

(A) パラジウム化合物、

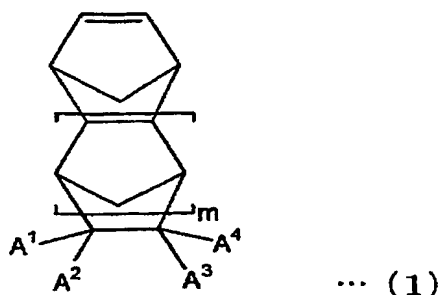
(B) イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物およびルイス酸性のアルミニウムまたはルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物、および、

(C) 炭素数3～15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基で、そのコーンアングル (Cone Angle; θ deg) が170～200のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との付加錯体を含む多成分系触媒の存在下に、

下記一般式(1)で表される環状オレフィン系化合物を含む単量体を付加重合することを特徴としている；

【0015】

【化1】



【0016】

(式(1)中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～15のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、オキセタニル基、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、水酸基よりなる群から選ばれる原子もしくは基であり、これらは炭素数1～20のアルキレン基、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む炭素数0～10の連結基により環構造に連結されていてもよい。

また、 A^1 と A^2 とが、炭素数1～5のアルキリデン基、炭素数5～20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2～20の複素環を形成していてもよく、 A^1 と A^3 とが、炭素数5～20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2～20の複素環を形成していてもよい。 m は0または1である。)

【0017】

このような本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、多成分系触媒が、前記(A)、(B)、(C)に加えて
(D) 有機アルミニウム化合物
を含み、有機アルミニウム化合物(D)の含有量が、パラジウム化合物(A)のパラジウム1グラム原子当たり、0.1～200モルであることが好ましい。

【0018】

本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、多成分系触媒が、ビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン構造を有する多環状のモノオレフィンまたは非共役ジエン、単環状の非共役ジエン、および、直鎖状の非共役ジエンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の存在下で調製された触媒であることが好ましい。

【0019】

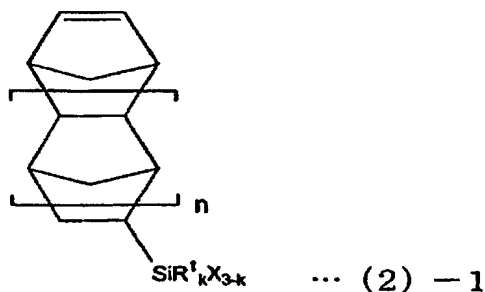
本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、多成分系触媒が、
ビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エンおよび/または炭素数1～15の炭化水素基を1つ以上有するビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン誘導体の存在下で、前記(C)を形成した後、
前記(A)および(B)を添加し、さらに必要に応じて(D)有機アルミニウム化合物を添加して調製された触媒であることが好ましい。

【0020】

また、本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、単量体が、下記一般式(2)-1または(2)-2で表される環状オレフィン系化合物を含むことが好ましい。

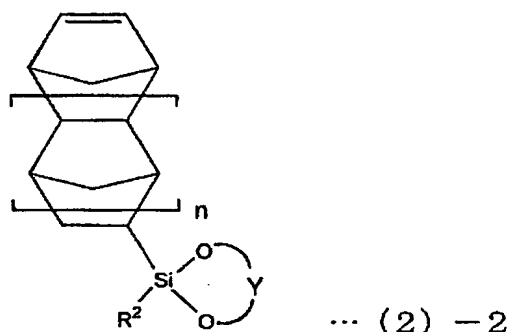
【0021】

【化2】



【0022】

【化 3】



【0023】

(式 (2) - 1 および式 (2) - 2 中、 R^1 、 R^2 は炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基から選ばれた置換基であり、
 X は炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基またはハロゲン原子であり、
 Y は炭素数 2 ～ 4 の脂肪族ジオールの水酸基の残基であり、
 k は 0 ～ 2 の整数、 n は 0 または 1 である。)

【発明の効果】

【0024】

本発明の製造方法によれば、環状オレフィン系化合物を高い重合活性で付加（共）重合し、環状オレフィン系付加重合体を生産性よく製造することができる。また、本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法によれば、重合系に微量の酸素が存在する場合であっても、重合活性への影響が小さく、極性基、特に加水分解性シリル基を有する環状オレフィン系化合物を含む単量体組成物を共重合した場合にも、高い重合活性で付加共重合することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明について具体的に説明する。

【0026】

本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、特定の多成分系触媒の存在下に、環状オレフィン系化合物を付加重合する。本発明において、付加重合とは付加重合あるいは付加共重合を意味し、重合体とは単独重合体または共重合体を意味する。

<多成分系触媒>

本発明で用いる多成分系触媒は、

- (A) パラジウム化合物、
- (B) イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物およびルイス酸性のアルミニウムまたはルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物、および、
- (C) 炭素数 3 ～ 15 のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基で、そのコーンアングル (Cone Angle; θ deg) が $170 \sim 200$ のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との付加錯体を含み、必要に応じてさらに、
- (D) 有機アルミニウム化合物を含む。

(A) パラジウム化合物

パラジウム化合物 (A) としては、パラジウムの有機カルボン酸塩、有機珪リン酸塩、有機リン酸塩、有機スルホン酸塩、 β -ジケトン化合物、ハロゲン化物などが挙げられ、このうちパラジウムの有機カルボン酸塩または β -ジケトン化合物が、炭化水素溶媒に溶解しやすく、重合活性が高いため好ましい。

【0027】

これら化合物の具体例としては、パラジウムの酢酸塩、プロピオン酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、酪酸塩、アジピン酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩、オレイン酸塩、ドデカン酸塩、ネオデカン酸塩、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸塩、5-ノルボルネン-2-カルボン酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、テレフタル酸塩、ナフトエ酸塩などのパラジウムの有機カルボン酸塩、酢酸パラジウムのトリフェニルホスフィン錯体、酢酸パラジウムのトリ(m-トリル)ホスフィン錯体、酢酸パラジウムのトリシクロヘキシルホスフィン錯体などのパラジウムの有機カルボン酸の錯体、パラジウムのジブチル亜リン酸塩、ジブチルリン酸塩、ジオクチルリン酸塩、リン酸ジブチルエステル塩などの亜リン酸塩、リン酸塩、パラジウムのドデシルベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などのパラジウムの有機スルホン酸塩、ビス(アセチルアセトナート)パラジウム、ビス(ヘキサフロロアセチルアセトナート)パラジウム、ビス(エチルアセトアセテート)パラジウム、ビス(フェニルアセトアセテート)パラジウムなどのパラジウムのβ-ジケトン化合物、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス[トリ(m-トリルホスフィン)]パラジウム、ジブromobis[トリ(m-トリルホスフィン)]パラジウム、ジクロロビス[トリ(m-キシリルホスフィン)]パラジウム、ジブromobis[トリ(m-キシリルホスフィン)]パラジウム、 $[C_3H_5N_2]_2[PdCl_4]$ で表されるイミダゾール錯体、 $[Ph_3PCH_2C(O)CH_3]_2[Pd_2Cl_6]$ で表されるアセトニルトリフェニルホスフォニウム錯体などのパラジウムのハロゲン化物錯体等が挙げられる。さらに、ジベンジリデンアセトンパラジウム $[Pd_2(dba)_3]$ やテトラ[トリフェニルホスフィン]パラジウム $[Pd(P(Ph)_3)_4]$ など、アリールクロライド、ベンジルクロライド、ブromobenzene、クロロベンゼン、ブromonaphthaleneなどのハロゲン化物との組合わせで本発明の下記c)で示すホスフィン化合物の存在下でアリールまたはアリルパラジウムハライドを形成する0価のパラジウム化合物も挙げられる。

(B) イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウムおよびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物

イオン性ホウ素化合物としては、たとえば、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジフェニルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど挙げられる。

【0028】

イオン性アルミニウム化合物としては、例えば、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルアルミナートなどが挙げられる。

【0029】

ルイス酸性のアルミニウム化合物としては、例えば、三フッ化アルミニウムエーテル錯体、エチルジフルオロアルミニウム、エトキシジフルオロアルミニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)アルミニウム、トリス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)アルミニウム、などが挙げられる。

【0030】

ルイス酸性のホウ素化合物としては、例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、三フッ化ホウ素・エーテル錯体などが挙げられる。

【0031】

これらのうち、イオン性ホウ素化合物が重合活性の点で最も好ましい。

(C) ホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との付加錯体

・ホスフィン化合物

(C) 成分の付加錯体を形成するホスフィン化合物は、炭素数3～15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基を有する、コーンアングル (Cone Angle; θ deg) が170～200のホスフィン化合物である。

【0032】

本発明においては、(C) 成分の原料としてこのような特定のホスフィン化合物を用いることが重要な技術的要件である。他のホスフィン化合物を用いたのでは生成する環状オレフィン系付加重合体が著しく高分子量化して、重合体溶液が固化膨潤状態となったり、重合体が沈殿したりすることがあり、係る場合には、溶液流延法によるフィルム、シートおよび薄膜への成形は困難な場合がある。

【0033】

(C) 成分の原料として用いられるホスフィン化合物は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を置換基とする三価の電子供与性のリン化合物 (第三級ホスフィン化合物) である。ここで、第三級ホスフィン化合物のコーンアングル (Cone Angle; θ deg) は、C. A. Tolman (Chem. Rev. Vol. 77, 313 (1977)) によって計算されており、金属原子とリン原子の結合距離を2.28 Åとして、金属とリン原子の三つの置換基で形成されるモデルで測定される円錐角 θ である。

【0034】

本発明で用いられるコーンアングル: θ degが170～200のホスフィン化合物としては、例えば、トリシクロヘキシルホスフィン、ジ-*t*-ブチルフェニルホスフィン、トリネオペンチルホスフィン、トリ (*t*-ブチル) ホスフィン、トリ (ペンタフルオロフェニル) ホスフィン、トリ (*o*-トリル) ホスフィンなどが好ましいものとして挙げられる。また、ジ-*t*-ブチル-2-ビフェニルホスフィン、ジ-*t*-ブチル-2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-2-ビフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-2'-*i*-プロピル-2-ビフェニルホスフィンなども挙げられる。

・有機アルミニウム化合物

(C) 成分の付加錯体を形成する有機アルミニウム化合物は、ルイス酸として作用し、上記ホスフィン化合物と付加錯体を形成する化合物であって、アルミニウム-アルキル結合を少なくとも1つ有する化合物である。このような有機アルミニウム化合物としては、文献「三枝ら、触媒、Vol. 7, p 43 (1965)」に記載される方法で有機アルミニウム化合物にキサントンを配位させたとき、赤外スペクトルで測定されるキサントンのカルボニル (C=O) の伸縮振動の吸収スペクトルのシフト値 ($\Delta \nu_{\text{C=O}}$) が50 cm^{-1} 以上の酸性度を有する有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0035】

このような有機アルミニウム化合物としては、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムフロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジブチルアルミニウムクロライド、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジブチルアルミニウムヒドリドなどが好ましいものとして挙げられる。なお、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、エチルアルミニウムジエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド化合物は酸性度の点で好ましくない。

・付加錯体

上述した特定のホスフィン化合物と、有機アルミニウム化合物との付加錯体は、通常、特定のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との組成比がモル比で1:1の錯体である。このような付加錯体は、たとえば、特定のホスフィン化合物1モルに対して有機ア

ルミニウム1~10モルを0~100℃の範囲で加えて反応させることにより形成される。錯体の形成には、特定のホスフィン化合物1モルに対して有機アルミニウム化合物が1.0モルあれば充分であり、過剰の有機アルミニウム化合物は、後述の助触媒成分である(D)有機アルミニウムとして作用する。

【0036】

このような本発明で用いる付加錯体は、錯体を形成していないホスフィン化合物よりも、酸素に対する酸化耐性が増し、長期間、溶液状態で保存しても安定なものとなる。またこのような付加錯体を用いた場合には、重合系に酸素が存在しても重合活性の低下が小さいものとなる。

(D) 有機アルミニウム化合物

本発明に係る多成分系触媒は、上述の(A)、(B)、(C)成分に加えて、必要に応じてさらに有機アルミニウム化合物(D)を助触媒として含んでもよい。

【0037】

有機アルミニウム化合物(D)は、少なくとも1つのアルミニウム-アルキル基を有するアルミニウム化合物であり、たとえば、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサンなどのアルキルアルモキサン化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジなどのトリアルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムヒドリド化合物およびアルキルアルモキサン化合物などが好適に使用される。

多成分系触媒の調製

本発明に係る多成分系触媒は、上述の(A)、(B)、(C)成分および必要に応じて(D)成分から形成される。

【0038】

このような多成分系触媒は、単に各成分を混合するか、または重合系に添加することにより調製してもよいが、好ましくは、ビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン構造を有する多環状のモノオレフィン化合物、その非共役ジエン、単環状および直鎖状の共役ジエンおよび非共役ジエンから選ばれた化合物(以下、ジエン等の化合物ともいう)の存在下に調製することができる。多成分系触媒の調製を、直鎖状および/または単環状のモノオレフィン化合物の存在下に行った場合には、触媒の重合活性が充分でない場合がある。また、多成分系触媒の調製を、直鎖状の共役または非共役の、トリエン以上のポリエンの存在下に行った場合には、触媒が溶媒に不溶となったり、得られる重合体がゲル化したりする場合がある。

【0039】

多成分系触媒を調製する際に用いることのできる、ビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン構造を有する多環状のモノオレフィン化合物としては、たとえば、後述する特定単量体(1)としても用いることのできる

ビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン、

トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー8-エン、

トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカー9-エン、

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカー4-エン、

およびこれら化合物の炭素数が1~15のアルキル、シクロアルキルおよびアリール置換体などが挙げられる。

【0040】

ビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン構造を有する多環状の非共役ジエン化合物としては、たとえば、

ビシクロ[2.2.1]ヘプター2,5-ジエン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー3,8-ジエン、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカー4,9-ジエン、

ペンタシクロ[9.2.0^{2,10}.0^{3,8}.1^{1,11}.1^{4,7}]ペンタデカー5,12-ジエン、

1, 4-ビス(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプター5-エニル)ブタン、
1, 4-ビス(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプター5-エニル)ヘキサン、
1, 4-ビス(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプター5-エニルメチル)ベンゼン、
ジメチルビス(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプター5-エニルメチル)シラン
メチルトリス(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプター5-エニルメチル)シラン
5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン、
5-ビニリデンビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン、
5-イソプロピリデンビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン、
などが挙げられる。

【0041】

直鎖状共役ジエン化合物としては、たとえば、

1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。

【0042】

単環状共役ジエン化合物としては、たとえば、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロオクタジエンなどが挙げられる。

【0043】

直鎖状非共役ジエン化合物としては、たとえば、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエンなどが挙げられる。

【0044】

単環状非共役ジエン化合物としては、たとえば、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエンなどが挙げられる。

【0045】

本発明に係る多成分系触媒の調製は、これらのうち、ビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン構造を有する多環状のモノオレフィン、その非共役ジエン、単環状の非共役ジエン化合物から選ばれた化合物の存在下で行うことが重合活性の点で好ましい。

【0046】

上述した(A)、(B)、(C)および必要に応じて(D)成分から形成される触媒は、炭化水素系溶媒に対する溶解度が低い場合があり、重合溶媒の種類によっては、重合系に添加した際に一時的に析出して重合活性が低下する場合があるが、本発明に係る多成分系触媒の調製を、このようなジエン等の化合物の存在下に行うと、このような重合活性低下の問題を軽減あるいは解消することができる。なお、このような効果は、多成分系触媒が上述のようなジエン等の化合物の存在下に調製された場合に、ジエン等の化合物と触媒との間で錯体を形成することに起因すると考えられる。また、ジエン等の化合物と触媒との間で形成された錯体が、重合反応の基点となった場合には、重合時にポリマー鎖が2方向に延びることとなり、分子量分布が広い重合体を得ることも可能となる。

【0047】

本発明の多成分系触媒において、各触媒成分は、通常以下の範囲の量で用いることができる。

【0048】

(A)のパラジウム化合物は、単量体1モルに対して、0.0005~0.05ミリモルPd原子の範囲で用いられる。パラジウムの有機カルボン酸塩、β-ジケトン化合物など化合物を用いることにより、単量体1モル当たり、パラジウム塩化合物のパラジウム原子当たり、0.01ミリグラム以下で付加重合することができる。

【0049】

(B)のイオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物およびルイス酸性のアルミニウム化合物またはホウ素化合物から選ばれた化合物は、パラジウム化合物(A)のPd1グラム原子当たり、通常0.2~20モルの範囲で、好ましくは0.5~5モルの範囲で用いられる。

【0050】

(C)の特定のホスフィン化合物と有機アルミニウムとの付加錯体は、パラジウム化合物(A)のPd 1グラム原子当たり、通常0.1~10モル、好ましくは0.5~3.0モルの範囲で用いられる。

【0051】

さらに添加することができる(D)の有機アルミニウム化合物は、触媒成分として用いることにより、重合系に存在する不純を除去し、重合活性が向上する。助触媒としての有機アルミニウム化合物(D)は、パラジウム化合物(A)のPd 1グラム原子当たり、通常0.1~200モルの範囲で、好ましくは0.5~20モルの範囲で用いられる。

【0052】

多成分系触媒の調製時に、ビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン構造を有する多環状のモノオレフィン、その非共役ジエン、単環状および直鎖状の共役ジエンおよび非共役ジエンから選ばれた化合物を用いる場合、これらのジエン等の化合物は、パラジウム化合物(A)のPd 1グラム原子当たり、通常0.5~1000モルの範囲で用いることができる。

【0053】

なお、本発明において、単量体としてビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン構造を有する多環状のモノオレフィンを用い、該単量体の存在する重合系内に各触媒成分を導入して重合を行う場合には、多成分系触媒の調製を、重合モノマー以外のジエン等の化合物を別途用いて行わなくてもよい。

【0054】

ジエン等の化合物の存在下に多成分系触媒を調製する方法としては、たとえば、

- a) 上述のジエン等の化合物の存在下で、触媒成分(A)~(C)または(A)~(D)を予め混合して触媒調製した後、単量体と重合溶媒の混合物に添加する方法
 - b) 単量体、重合溶媒および上述のジエン等の化合物の混合物に、触媒成分(A)~(C)または(A)~(D)の各成分を直接、逐次添加して触媒調製する方法
- などの方法が挙げられる。これら方法において、触媒成分の添加順序に関して制限は特にない。

【0055】

また、多成分系触媒を調製する方法としては、

- c) 単量体と炭化水素溶媒の混合物の存在下で、特定のホスフィン化合物と錯体形成用の有機アルミニウム化合物との付加錯体(C)を形成した後、触媒成分(A)および(B)を添加し、さらに必要に応じて(D)有機アルミニウム化合物を添加する方法
- も挙げられる。このような方法においては、付加錯体(C)を形成する際に用いた有機アルミニウム化合物のうち、特定のホスフィン化合物1モルに対して1モルを超えた過剰量の有機アルミニウム化合物は、必要に応じて用いられる助触媒である(D)成分としての有機アルミニウム化合物として作用するため、最後に添加する(D)助触媒としての有機アルミニウム化合物の添加量を減らすかまたは省略することも可能である。

<単量体>

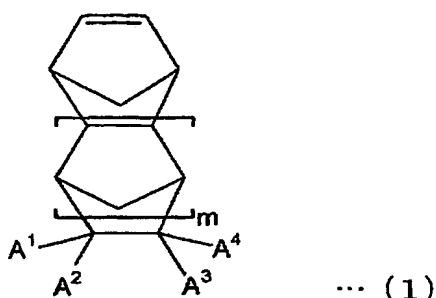
本発明では、上述したような多成分系触媒の存在下に、環状オレフィン系化合物を含む単量体を付加重合する。

【0056】

単量体には、下記一般式(1)で表される環状オレフィン系化合物を含む単量体が含まれる。

【0057】

【化 4】



【0058】

(式(1)中、A¹～A⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～15のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、オキセタニル基、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、水酸基よりなる群から選ばれる原子もしくは基であり、これらは炭素数1～20のアルキレン基、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む炭素数0～10の連結基により環構造に連結されていてもよい。また、A¹とA²とが、炭素数1～5のアルキリデン基、炭素数5～20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2～20の複素環を形成していてもよく、A¹とA³とが、炭素数5～20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2～20の複素環を形成していてもよい。mは0または1である。)

このような一般式(1)で表される環状オレフィン系化合物(以下、特定単量体(1)ともいう)の具体例としては、下記化合物が例示できるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-プロピルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-ブチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-(1-ブテニル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-ペンチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-ヘキシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-ヘプチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-オクチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-デシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-ドデシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-シクロヘキシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-ビニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-アリルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-エチリデンビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-フェニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5, 6-ジメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-メチル-6-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-フロロビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 5-クロロビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-エン、
 トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-8-エン、
 トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-3, 8-ジエン、
 トリシクロ[6. 2. 1. 0^{2,7}]ウンデカ-9-エン、
 テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、
 9-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカ-4-エン、

9-エチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2-カルボン酸メチル、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2-カルボン酸t-ブチル、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2, 3-ジカルボン酸メチル、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2, 3-無水カルボン酸、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-N-シクロヘキシル-2, 3-カルボンイミド、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-N-フェニル-2, 3-カルボンイミド、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2-スピロ-3'-exo-無水スクシン酸、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2-メチルカルボン酸メチル-2-カルボン酸メチル、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2-スピロ-ブチロラクトン、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2-スピロ-N-シクロヘキシル-スクシンイミド、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2-スピロ-N-フェニル-スクシンイミド、
 9-メトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 9-メチル-9-メトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、
 5-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 5-[(3-オキセタニル)メトキシ]ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 スピロ-5-(3-オキセタニル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2-カルボン酸 (3-エチル-3-オキセタニル)メチル
 などの化合物が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0059】

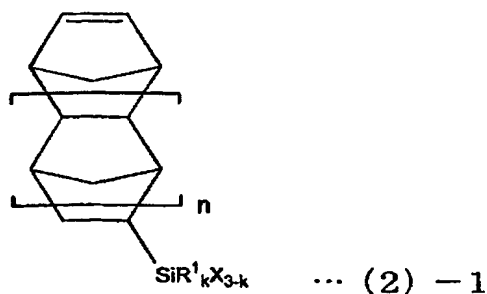
本発明においては、さらに、下記一般式(2)-1および/または式(2)-2で表される単量体(以下、「特定単量体(2)」という。)を用いることにより、得られた環状オレフィン系付加重合体に架橋性を付与できるので好ましい。

【0060】

すなわち、特定単量体(2)を用いることにより、環状オレフィン系付加重合体の分子中に加水分解性シリル基を導入することができ、係る加水分解性シリル基がシロキサン結合による架橋部位として作用する。また、係る加水分解性シリル基が、他の部材との接着・密着性するための部位としても作用するため、環状オレフィン系付加重合体の他の部材との接着・密着性向上にも寄与することが期待できる。

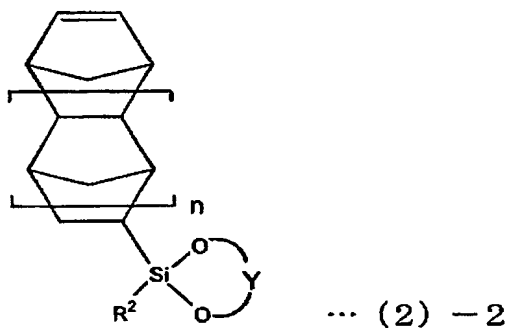
【0061】

【化5】



【0062】

【化6】



【0063】

(式(2)-1および式(2)-2中、 R^1 、 R^2 は炭素原子数1～10のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基から選ばれた置換基であり、
 X は炭素数1～5のアルコキシ基またはハロゲン原子であり、
 Y は炭素数2～4の脂肪族ジオールの水酸基の残基であり、
 k は0～2の整数、 n は0または1である。)

特定単量体(2)の具体例としては、下記化合物が例示できるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0064】

一般式(2)-1で表される特定単量体(2)としては、たとえば以下の化合物が挙げられる。

5-トリメトキシシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-トリエトキシシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-メチルジメトキシシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-メチルジエトキシシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 5-メチルジクロロシリル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、
 9-トリメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、
 9-トリエトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、
 9-メチルジメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、
 9-エチルジメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、
 9-シクロヘキシルジメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、
 9-フェニルジメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、
 9-ジメチルメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、
 9-トリクロロシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、
 9-ジクロロメチルシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、
 9-クロロジメチルシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、
 9-クロロジメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、
 9-ジクロロメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー-4-エン、

9-クロロメチルメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン。

【0065】

これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0066】

また、前記一般式 (2) - 2 で表される特定単量体 (2) としては、たとえば以下の化合物が挙げられる。

5- [1'-メチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル]-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5- [1'-フェニル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル]-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

9- [1'-メチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル]-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、

9- [1'-フェニル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル]-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン。

【0067】

これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、特定単量体 (2) としては、前記一般式 (2) - 1 で表される化合物の1種以上と、前記一般式 (2) - 2 で表される化合物の1種以上とを組み合わせて用いてもよい。

【0068】

これらの特定単量体 (2) の中で、

5-トリメトキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-トリエトキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5-メチルジメトキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン

9-トリメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン

、

9-メチルジメトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン、

9-トリエトキシシリル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-エン

、

5- [1'-メチル-2', 6'-ジオキサー-4', 4'-ジメチル-1'-シラシクロヘキシル]-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、

5- [1'-メチル-2', 6'-ジオキサー-4'-メチル-1'-シラシクロヘキシル]-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン

が好ましい。

【0069】

特定単量体 (2) を用いる場合には、全単量体中 2~30 モル%、好ましくは 5~20 モル%の範囲で用いられる。本発明で用いる単量体が、特定単量体 (2) をこのような量で含む場合には、共重合体が加水分解性のシリル基を含む環状オレフィン系付加重合体となるため、得られた共重合体を架橋フィルム化した場合には、耐溶剤・耐薬品性、熱収縮が小さい接着・密着のあるフィルムとすることができる。全単量体中における特定単量体 (2) の割合が 30 モル%を超える場合には、重合活性の低下や生成付加重合体の吸水性増大の問題が生じることがある。また、特定単量体 (2) の割合が 2 モル%未満の場合には、架橋性や他の部材との接着・密着性向上の効果が得られないことがある。

【0070】

本発明では、特に限定されるものではないが、単量体が、特定単量体 (1) および特定単量体 (2) 以外の単量体を含まないことが好ましい。

<環状オレフィン系付加重合体の製造>

付加重合

本発明の製造方法においては、上記成分からなる多成分系触媒の存在下に、上記単量体

を付加重合する。

【0071】

本発明に係る付加重合は、通常重合溶媒中で行う。本発明において、付加重合に用いることができる溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒などであるが、非ハロゲン系溶媒を用いることが環境対策上好ましい。

【0072】

なお、本発明においては、これら溶媒を2種以上使用した混合溶媒も用いることができる。

【0073】

本発明に係る付加重合では、重合温度は、通常 $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることができ、経時的に温度を変えることも可能である。

【0074】

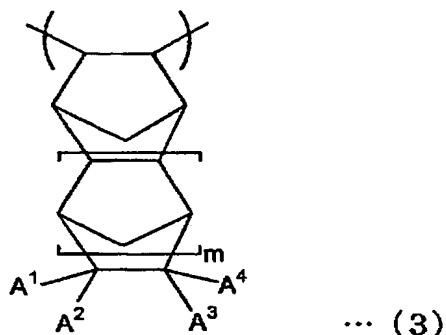
本発明においては、単量体を一括して仕込む方式や逐次添加する方式など採ることができる。二種以上の単量体を用いる場合、生成する共重合体は共重合反応性の違いと単量体の仕込み方法により、組成分布ないランダムな共重合体から組成分布のある共重合体まで制御することができる。また、重合プロセス方式としては、バッチ重合方式、あるいは、槽型反応器、塔型反応器もしくはチューブ型反応器などによる連続重合方式いずれも採用することができる。

【0075】

本発明では、上述の特定単量体(1)を含む単量体を付加重合することにより、下記一般式(3)で表される構造単位が形成される。なお、一般式(3)で表される構造単位は、付加重合後、生成重合体をさらに後述のように水素化することによって形成されてもよい。

【0076】

【化7】



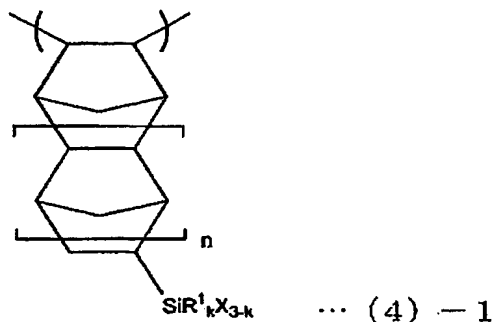
【0077】

(式(3)中、 $A^1 \sim A^4$ および m は一般式(1)における定義と同じである。)

また、単量体が上記特定単量体(2)-1および/または(2)-2を含む場合には、特定単量体(1)と特定単量体(2)とを付加重合することにより、一般式(3)で表される構造単位以外に、一般式(4)-1もしくは(4)-2で表される構造単位が形成される。

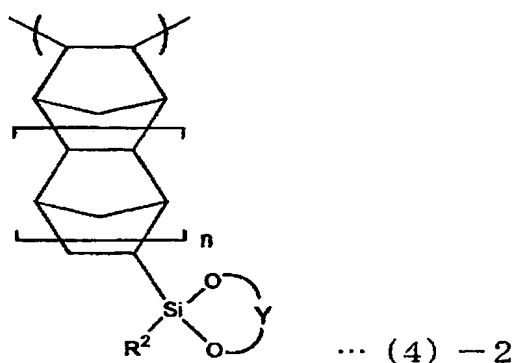
【0078】

【化 8】



【0079】

【化 9】



【0080】

(式 (4) - 1 および式 (4) - 2 中、 R^1 、 R^2 、 X 、 Y 、 k および n は、式 (2) - 1 および式 (2) - 2 における定義と同じである。)

本発明において、付加重合の停止は、重合体溶液に、有機カルボン酸化合物、アルコール化合物、第 1 級から第 3 級のアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、アンモニア、水素、ハロゲン化アリル化合物、ハロゲン化メチルアリール化合物、第 3 級のハロゲン化アルキル化合物、ハロゲン化アシル化合物、 $Si-H$ 結合を有するシラン化合物などから選ばれた化合物を添加して行われる。

【0081】

本発明において、環状オレフィン系付加重合体の分子量の制御は、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、トリメチルシリルエチレン、トリメトキシエチレン、トリエトキシエチレン、スチレンなどのオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキサジエン、トリエチルシラン、ジエチルシラン、フェニルシラン、ジフェニルシラン、などのシラン化合物、イソプロパノール、水、水素などを用いて行われるが、少量で分子量を制御でき、重合活性への影響がないことから、エチレンが好ましい。

水素化

本発明においては、オレフィン性不飽和結合を有する特定単量体 (1) を用いた場合など、得られた付加重合体中にオレフィン性不飽和結合が存在する場合、熱や光による着色やゲル化等劣化の原因となるので、係るオレフィン性不飽和結合を水素添加 (水素化) することが好ましい。水素添加率は高い程好ましく、通常 90% 以上、好ましくは 95% 以上、さらに好ましくは 99% 以上であるのが望ましい。

【0082】

水素化方法は特に限定されず、通常のオレフィン性不飽和結合を水素化する方法を適用して行うことができる。一般的には、水素化触媒の存在下で不活性溶媒中、水素ガス圧 0.5 ~ 15 MPa、反応温度 0 ~ 200 °C で水素化が行われる。なお、芳香環が重合体

中に存在する場合、係る芳香環は光学特性や耐熱性に寄与する場合もあるため、必ずしも水素化される必要はない。

【0083】

水素化反応に用いることができる不活性溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカンなどの炭素数5～14の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロデカン、メチルシクロヘキサンなどの炭素数5～14の脂環族炭化水素が挙げられるが、芳香環を水素化しない条件で水素化する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの炭素数6～14の芳香族炭化水素も使用することができる。

【0084】

水素化触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ルテニウム、ロジウムなどのVIII族の金属またはその化合物をカーボン、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、珪藻土などの多孔性担体に担持した固体触媒、あるいは、コバルト、ニッケル、パラジウムなどのIV族～VIII族の有機カルボン酸塩、 β -ジケトン化合物と有機アルミニウムまたは有機リチウムの組み合わせやルテニウム、ロジウム、イリジウムなどの錯体などの均一触媒が用いられる。

脱触媒

本発明の製造方法において、重合反応に用いた触媒、および必要に応じて実施する水素化反応に用いた触媒は、脱触媒工程において除去されることが好ましい。係る脱触媒工程において適用される方法は特に限定されるものではなく、用いた触媒の性状や形状に応じて適宜選択される。

【0085】

本発明においては、重合を停止して得られた重合体もしくはその水素添加物の溶液を、乳酸、グリコール酸、 β -メチル- β -オキシプロピオン酸、 γ -オキシ酪酸などのオキシカルボン酸やトリエタノールアミン、ジアルキルエタノールアミン、エチレンジアミン、テトラ酢酸塩などの水溶液を用いて処理するか、珪藻土、シリカ、アルミナ、活性炭などの吸着剤を用いて処理することにより脱触媒が行われる。

【0086】

さらに、脱触媒された溶液から、直接、溶媒を蒸発除去したり、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類やアセトン、メチルエチルケトンなどのケトンを用いて凝固し、次いで乾燥したりすることにより、目的とする環状オレフィン系付加重合体が得られる。

【0087】

このような方法により、本発明で得られる付加重合体は、Pd原子およびAl原子として、それぞれ5 ppm以下、好ましくは2 ppm以下さらに好ましくは0.5 ppm以下にすることができる。

回収

本発明の製造方法において、重合や脱触等の工程を経て製造された環状オレフィン系付加重合体は、公知の方法、例えば、加熱や減圧等の手段を用いて該重合体を含む溶液から直接溶媒を除去する方法、該重合体を含む溶液とアルコールやケトンなど該重合体の貧溶媒とを混合して該重合体を凝固・分離する方法などにより回収できる。また、当該溶液をそのまま原料として用い、溶液流延法（キャスト法）によりフィルムやシートに成形して回収することもできる。

<環状オレフィン系付加重合体>

本発明の製造方法により得られる環状オレフィン系付加重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、重合に用いる単量体の種類や量により決定され、重合体が使用される用途に応じて適宜選択すればよいが、通常、150～450℃、好ましくは200～400℃である。該重合体のガラス転移温度が150℃未満の場合は耐熱性に問題が生じることがあり、一方、450℃を超えると重合体が剛直になり靱性が低下して割れやすくなることがある。

【0088】

本発明において、環状オレフィン系付加重合体の分子量は、 α -ジクロロベンゼンを溶媒とし、120℃、ゲル・パーミエーションクロマトグラフィー法で測定され、ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) が10,000~300,000、重量平均分子量 (M_w) が30,000~500,000、好ましくは数平均分子量 (M_n) が30,000~200,000、重量平均分子量 (M_w) が50,000~300,000である。

【0089】

数平均分子量 (M_n) が10,000未満、重量平均分子量 (M_w) が30,000未満では、フィルムまたはシートとした際、割れやすいものとなる場合がある。一方、数平均分子量 (M_n) が300,000、重量平均分子量 (M_w) が500,000を超えると、キャスト法（溶液流延法）でフィルムまたはシートを作製する際に重合体の溶液粘度が高くなりすぎて、取り扱いが困難となる場合がある。

【0090】

本発明に係る環状オレフィン系付加重合体には、フェノール系、リン系、チオエーテル系、ラクトン系から選ばれた酸化防止剤を付加重合体100重量部当たり、0.01~5重量部添加して、さらに耐熱劣化性を改良することができる。

【0091】

また、本発明に係る環状オレフィン系付加重合体には、加工性の改良や靱性などの機械的特性の改良などのために、他の環状オレフィン系付加重合体、水素化された環状オレフィン系開環重合体、 α -オレフィンと環状オレフィンとの付加共重合体、結晶性の α -オレフィン重合体さらにゴム状のエチレンと炭素数が3以上の α -オレフィン系共重合体、水素化されたブタジエン系重合体、水素化されたブタジエン・スチレンブロック共重合体、水素化されたイソプレン系重合体などを0.1~90重量%の割合で配合することができる。

成形

本発明の重合体もしくは重合体を含む組成物を成形する方法については特に限定されるものではないが、熱履歴による重合体の劣化を抑制できる点で、本発明の重合体もしくは重合体を含む組成物を溶媒に溶解もしくは分散させて支持体に塗工し、しかる後、溶媒を乾燥させる溶液キャスト法（流延法）が好ましい。このようにして、フィルム、シートまたは薄膜の成形体が得られる。

【0092】

本発明に係る環状オレフィン系重合体にはさらに架橋を施してもよい。架橋は、たとえば上述のフィルム、シートの成形において、酸発生剤を含む重合体溶液もしくは分散体を上記のように溶液キャストした後、乾燥する工程の前、途中または乾燥後の工程で外部からの加熱または光照射することにより行うことができる。

【0093】

本発明の製造方法により得られた上記構造単位(4)-1または(4)-2を有する環状オレフィン系付加重合体（以下、「加水分解性シリル基含有重合体」という。）は、側鎖置換基として加水分解性のシリル基を有するため、酸の存在下で加水分解および縮合することにより、シロキサン結合で架橋された架橋体とすることができる。係る架橋体は、フィルムまたはシートとした時、線膨張係数が大幅に低減され、耐溶剤・薬品性や耐液晶性にも優れる。

【0094】

本発明においては、光もしくは熱の作用により酸を発生させることができる化合物（酸発生剤）を加水分解性シリル基含有重合体の溶液に配合し、溶液流延法（キャスト法）により、フィルムまたはシートとした後、光照射もしくは加熱処理することにより酸を発生させて架橋を進行させて上記架橋体を得ることができる。

【0095】

本発明において用いられる酸発生剤としては、下記1)、2)および3)の群から選ばれた化合物が挙げられ、これらの中から選択された少なくとも1種を加水分解性シリル基含有重合体100重量部当たり、0.001~5重量の範囲で用いることが好ましい。

1) 未置換、あるいはアルキル基、アリール基もしくはヘテロ環状基を有するジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、スルフォニウム塩もしくはホスフォニウム塩であり、対アニオンがスルホン酸、ホウ素酸、リン酸、アンチモン酸もしくはカルボン酸であるオニウム塩類、ハロゲン含有オキサジアゾール、ハロゲン含有トリアジン化合物、ハロゲン含有アセトフェノン化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン化合物などのハロゲン化有機化合物、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルなどのキノンジアジド化合物、 α 、 α' -ビス(スルフォニル)ジアゾメタン、 α -カルボニル- α' -スルフォニルジアゾメタンなどのジアゾメタン化合物等、光照射することにより酸を発生する化合物。

2) 対アニオンが BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 、 SbF_6 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ などから選ばれた芳香族スルフォニウム塩、芳香族アンモニウム塩、芳香族ピリジニウム塩、芳香族ホスフォニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、ヒドラジニウム塩もしくはメタロセンの鉄塩等、50℃以上に加熱することで酸を発生する化合物。

3) トリアルキル亜リン酸エステル、トリアリール亜リン酸エステル、ジアルキル亜リン酸エステル、物アルキル亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機カルボン酸の第2級または第3級アルコールのエステル、有機カルボン酸のヘミアセタールエステル、有機カルボン酸のトリアルキルシリルエステルもしくは有機スルホン酸と第2級または第3級アルコールのエステル化合物等、水の存在下または水の存在がない状態で50℃以上に加熱することで酸を発生する化合物が挙げられる。

【0096】

これらの中で、3)の化合物が加水分解性シリル基含有重合体と相溶性がよく、また、加水分解性シリル基含有重合体を含む溶液に配合した際の保存安定性に優れるため好ましい。

【0097】

本発明の製造方法により得られた環状オレフィン系付加重合体は、光学材料部品をはじめ、電子・電気部品、医療用器材、電気絶縁材料あるいは包装材料などに使用することができる。

【0098】

例えば、光学材料としては、導光板、保護フィルム、偏向フィルム、位相差フィルム、タッチパネル、透明電極基板、CD、MD、DVDなどの光学記録基板、TFT用基板、カラーフィルター基板などや光学レンズ類、封止材などに用いることができる。電子・電気部品としては、容器、トレイ、キャリアテープ、セパレーション・フィルム、洗浄容器、パイプ、チューブなどに用いることができる。医療用器材としては、薬品容器、アンプル、シリンジ、輸液用バック、サンプル容器、試験管、採血管、滅菌容器、パイプ、チューブなどに用いることができる。電気絶縁材料としては、電線・ケーブルの被覆材料、コンピューター、プリンター、複写機などのOA機器の絶縁材料、プリント基板の絶縁材料などに用いることができる。包装材料としては、食品や医薬品等のパッケージフィルムなどに用いることができる。

【0099】

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0100】

なお、分子量、ガラス転移温度、および重合体中の組成は、下記の方法で測定した。

(1) 分子量

ウォーターズ(WATERS)社製150C型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置で東ソー(株)製Hタイプカラムを用い、 o -ジクロロベンゼンを溶媒として120℃で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値である。

(2) ガラス転移温度

ガラス転移温度は動的粘弾性で測定される $T_{\alpha\delta}$ (貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' との比 $T_{\alpha\delta} = E''/E'$) の温度分散のピーク温度で測定した。動的粘弾性の測定はレオバイブロン DDV-01FP (オリエンテック製) を用い、測定周波数が 10 Hz、昇温速度が 4 °C/分、加振モードが単一波形、加振振幅が 2.5 μm のものを用いて $T_{\alpha\delta}$ のピーク温度を測定した。

(3) 共重合反応における重合体中の組成解析

生成共重合体のアルコキシシリル基、エステル基およびオキセタン基を 270 MHz の ^1H -NMR (溶媒: C_6D_6) 装置で測定して、生成共重合体中の含量を求めた。

【0101】

メトキシ基は 3.5 ppm の吸収 (SiOCH_3 の CH_3)、エトキシ基は 3.9 ppm の吸収 ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ の CH_2) を使用した。メチルエステル基は 3.5 ppm の吸収 ($-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$)、エチルエステル基は 3.9 ppm の吸収 ($-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ の CH_2) を使用した。オキセタニル基は 4.2 ~ 4.6 ppm の吸収 (4 員環 O 原子の隣の CH_2) を使用した。

参考例-1

50 ml のフラスコに窒素雰囲気下でトリシクロヘキシルホスフィン 1.0 g (3.57 ミリモル) を重水素化ベンゼン 10 ml に溶解して、0.357 ミリモル/ml の溶液を調製した。

【0102】

トリシクロヘキシルホスフィンの ^{31}P -NMR (核磁気共鳴) スペクトルを外部標準として亜リン酸トリメチル (140 ppm) を用い、日本分光製 JEOL-270 型核磁気共鳴装置 (NMR) で測定した。

【0103】

この結果、トリシクロヘキシルホスフィンの吸収スペクトルが 9.2 ppm に観測された。

参考例-2

参考例-1 の重水素化ベンゼン溶液の一部を別のフラスコに採取して、トリシクロヘキシルホスフィン 1 ミリモルに対して空気を酸素原子換算で 1 ミリモル相当を入れ、25 °C で 2 日間接触させた。この空気と接触したトリシクロヘキシルホスフィン溶液の ^{31}P -NMR を測定した。この結果、トリシクロヘキシルホスフィンの 9.2 ppm の吸収スペクトルはなく、新たに 45.7 ppm にトリシクロヘキシルホスフィンオキシドによる吸収スペクトルが観測された。

参考例-3

参考例-1 の重水素化ベンゼン溶液の一部を別のフラスコに採取して、トリシクロヘキシルホスフィン 1 ミリモルに対してトリエチルアルミニウム 1 ミリモル相当を添加して、25 °C で 30 分反応させて付加錯体を重水素化ベンゼン中で合成した。

【0104】

このトリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比 1:1 の錯体溶液の ^{31}P -NMR を測定した。この結果、トリシクロヘキシルホスフィンの 9.2 ppm の吸収スペクトルはなく、新たに -4.0 ppm にトリエチルアルミニウムとの付加錯体化したトリシクロヘキシルホスフィンによる吸収スペクトルが観測された。

参考例-4

参考例-2 において、トリシクロヘキシルホスフィンの代わりに、トリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比 1:1 の錯体を用いる以外、参考例-2 と同様にして空気と接触させた。

参考例-5

参考例-3 において、トリエチルアルミニウムの代わりに、ジエチルアルミニウムクロライドを用いたことは参考例-3 と同様にして、シクロヘキシルホスフィンとジエチルアルミニウムクロライドのモル比 1:1 の付加錯体を合成した。

【実施例1】

【0105】

100 ml のガラス製耐圧ビンに窒素雰囲気下で水分 6 ppm の脱水されたトルエン 9.4 g、水分 5 ppm のシクロヘキサン 37.6 g、9-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}0^{2,7}] ドデカ-4-エン 10 ミリモル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン 90 ミリモルを仕込み、仕込み口を王冠付きゴムキャップで封止した。さらに、耐圧ビンのゴムキャップを通じて、分子量調節剤として 0.1 MPa のガス状エチレンを 30 ml 仕込んだ。

【0106】

溶媒、単量体を含む耐圧ビン を 75℃ に加温して、酢酸パラジウムを Pd 原子として 2×10^{-4} ミリグラム原子、参考例-3 で得たトリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比 1:1 の付加錯体 2×10^{-4} ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート [$\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_4$] 2.4×10^{-4} ミリモル、の順に添加して重合を開始した。

【0107】

重合反応を 75℃ で 3 時間行ったが、重合体溶液は濁ることなく透明であった。この溶液に、トリエチルシラン 0.1 ミリモルを添加して重合を停止した。重合体溶液の固形分測定から、重合体への転化率は 95% であった。

【0108】

重合体溶液にトリエタノールアミン 1.0 ミリモルを含む水 30 ml を添加して触媒残さを抽出除去する操作を 2 度行い、2 リットルのイソプロパノールに重合体溶液を入れ、重合体を凝固した。凝固した後、90℃ で 17 時間、減圧下で乾燥し重合体 A を得た。重合体 A 中の原子吸光分析による残留金属は、Pd 原子が 0.5 ppm、Al 原子が 1.5 ppm であった。

【0109】

また、重合体 A 中の 9-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}0^{2,7}] ドデカ-4-エン由来の構造単位の割合を、270 MHz の ¹H-NMR から求めた。この結果、9-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}0^{2,7}] ドデカ-4-エン由来の構造単位の割合は 9.7 モル% であった。分子量は数平均分子量 (M_n) 74,000、重量平均分子量 (M_w) が 185,000 で、ガラス転移温度 (T_g) は 360℃ であった。

【実施例 2】

【0110】

実施例 1 において、参考例-3 のトリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウム付加錯体の代わりに、参考例-4 の付加錯体を空気と接触させた錯体を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0111】

重合体への転化率は 97% であった。

【0112】

このようにして得られた重合体 B の数平均分子量 (M_n) は 73,000、重量平均分子量 (M_w) は 187,000 で、ガラス転移温度 (T_g) は 365℃ であった。また、重合体 B 中の 5-トリエトキシシリルビスシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は 9.8 モル% であった。

【実施例 3】

【0113】

実施例 1 において、触媒成分としてトリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート [$\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_4$] の添加に引き続き、トリエチルアルミニウムを 10×10^{-4} ミリモルを添加し、9-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}0^{2,7}] ドデカ-4-エン 10 ミリモルの代わりに 5-トリメトキシシリルビスシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン 10 ミリモルを用い、重合開始前に 5.0 ミリモル、その後、20 分間隔で 1.0 ミリモルを 5 回添加して、実施例 1 と同様に行った。

【0114】

3時間での重合終了まで重合系は白濁することなく、重合体への転化率は98%であった。

【0115】

このようにして得られた重合体Cの数平均分子量 (M_n) は72,000、重量平均分子量 (M_w) は177,000で、ガラス転移温度 (T_g) は360℃であった。また、重合体C中の5-トリメトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は9.7モル%であった。

【0116】

重合体Cをp-キシレンの20重量%にして溶液流延法 (キャスト法) により成形したところ、光学的に透明なフィルムが得られた。さらにp-トルエンスルホン酸シクロヘキシルを添加したフィルムをスチームで架橋したところ、透明で耐薬品、耐溶剤性の優れた架橋されたフィルムが得られた。

【実施例4】

【0117】

実施例1において、9-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. $1^{3.6}0^{2.7}$] ドデカー-4-エン 10ミリモルを用いる代わりに、9-メチル-9-メトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. $1^{3.6}0^{2.7}$] ドデカー-4-エン 10ミリモルを用いた以外、実施例1と同様に行った。

【0118】

3時間での重合終了まで重合系は白濁することなく、転化率は91%であった。

【0119】

このようにして得られた重合体Dの数平均分子量 (M_n) は62,000、重量平均分子量 (M_w) は156,000で、ガラス転移温度 (T_g) は360℃であった。また、重合体D中の9-メチル, 9-メトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. $1^{3.6}0^{2.7}$] ドデカー-4-エン由来の構造単位の割合は9.2モル%であった。

【実施例5】

【0120】

100mlのガラス製耐圧ビンに溶媒のシクロヘキサン37.6g、トルエン9.4g、単量体、兼環状オレフィンとしてビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エンを97ミリモル、単量体として9-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. $1^{3.6}0^{2.7}$] ドデカー-4-エン3ミリモル、環状非共役ジエンとしてシクロオクター-1, 4-ジエンを 10×10^{-4} ミリモルを仕込み、さらにトリエチルアルミニウム 10×10^{-4} ミリモル、トリシクロヘキシルホスフィン 1.4×10^{-4} ミリモルを仕込んだ。仕込み口を王冠付きゴムキャップで封止し、30℃で10分間、トリエチルアルミニウムとシクロヘキシルホスフィンの付加錯体を形成した後、分子量調節剤のガス状の0.1MPaのエチレン30mlを仕込み、さらに酢酸パラジウム (Pd原子として) 2×10^{-4} ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート [$\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_4$] を 2.4×10^{-4} ミリモルを仕込み、75℃で重合を開始した。

【0121】

3時間後の重合体溶液は透明で重合体への転化率は99%で、イソプロパノールで凝固し、その後、乾燥して重合体Eを得た。

【0122】

このようにして得られた重合体Eは数平均分子量 (M_n) は64,000、重量平均分子量 (M_w) は177,000で、重合体E中の9-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. $1^{3.6}0^{2.7}$] ドデカー-4-エン由来の構造単位の割合は3.0モル%で、ガラス転移温度 (T_g) は375℃であった。

【実施例6】

【0123】

実施例1において、単量体としてendo体/exo体比が20/80の5-n-ヘキシルビ

シクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エンを 100 ミリモルを用い、触媒成分としてトリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比 1 : 1 の付加錯体の代わりに参考例 5 のトリシクロヘキシルホスフィンとジエチルアルミニウムクロライドのモル比 1 : 1 の付加錯体を 1.5×10^{-4} ミリモル用いたこと以外、実施例 1 と同様に行った。

【0124】

1. 5 時間後の重合体への転化率が 82 % で重合を停止して重合体 F を得た。

【0125】

endo 体を実質的に重合してないため、重合体溶液は透明で、重合体 F を 20 重量 % のシクロヘキサン溶液から溶液流延法で得られるフィルムも透明であった。

【実施例 7】

【0126】

100 ml のガラス製耐圧ビンに窒素雰囲気下で水分 6 ppm の脱水されたトルエン 9.4 g、水分 5 ppm のシクロヘキサン 37.6 g、9-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. $1^{3,6}0^{2,7}$] ドデカー 4-エン 10 ミリモル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン 90 ミリモルを仕込み、仕込み口を王冠付きゴムキャップで封止した。さらに、耐圧ビンのゴムキャップを通じて、ガス状のエチレンを 35 ml 仕込んだ。

【0127】

予め、パラジウムビス (アセチルアセトナート) を Pd 原子として 3×10^{-4} ミリグラム原子、参考例 3 で得たトリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比 1 : 1 の付加錯体 3×10^{-4} ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート [$\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] 3.4×10^{-4} ミリモル、およびビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2, 5-ジエン 15×10^{-4} ミリモルをトルエン 2 ml の溶液中で 60 °C、30 分熟成した触媒を 75 °C に加温された溶媒、単量体を含む耐圧ビンに仕込み、重合を開始した。

【0128】

重合反応を 75 °C で 3 時間行なったが、重合体溶液は濁ることなく透明であった。この溶液に、ジメチルアミノエタノール 1 ml を添加して重合を停止した。重合体溶液の固形分測定から、重合体への転化率は 92 % であった。

【0129】

得られた重合体 G 中の 9-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. $1^{3,6}0^{2,7}$] ドデカー 4-エン由来の構造単位の割合は 9.6 モル % であった。

【0130】

重合体 G は分子量が数平均分子量 (M_n) 48,000、重量平均分子量 (M_w) が 235,000 で分子量分布がやや広い重合体であった。

【実施例 8】

【0131】

実施例 1 において、ガス状のエチレン 30 ml を添加後、さらに空気を耐圧ビンに 30 ml 添加する以外、実施例 1 と同様に行った。3 時間後の重合体への転化率は 96 % であった。

【0132】

重合体 H 中の 9-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. $1^{3,6}0^{2,7}$] ドデカー 4-エン由来の構造単位の割合は 9.8 モル % であった。分子量は数平均分子量 (M_n) 76,000、重量平均分子量 (M_w) が 187,000 であった。

【0133】

実施例 1 と比べ、空気を重合系へ添加しても、重合活性、分子量への影響はなかった。

比較例 1

実施例 1 において、トリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比 1 : 1 の付加錯体 2.0×10^{-4} ミリモルを用いる代わりに、トリシクロヘキシルホスフィン 2.0×10^{-4} ミリモルを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合した。3 時間後の重合体への転化率は 95 % であった。

比較例 2

実施例 1 において、トリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比 1 : 1 の付加錯体 2.0×10^{-4} ミリモルを用いる代わりに、参考例 2 で調製した空気と接触したトリシクロヘキシルホスフィンを 2.0×10^{-4} ミリモル用いたことの他は、実施例 1 と同様にして重合した。

【0134】

3 時間後の重合体への転化率は 0 % であった。

比較例 3

実施例 8 において、トリシクロヘキシルホスフィンとトリエチルアルミニウムのモル比 1 : 1 の付加錯体 2.0×10^{-4} ミリモルの代わりに、トリシクロヘキシルホスフィン 2.0×10^{-4} ミリモルを用いたことの他は、実施例 8 と同様にして重合した。3 時間後の重合体への転化率は 65 % であり、7 時間後の転化率は 78 % であった。

【0135】

重合体中の 9-トリメトキシシリルテトラシクロ [6.2.1.1^{3,6}0^{2,7}] ドデカ-4-エン由来の構造単位の割合は 9.8 モル% であった。分子量は数平均分子量 (M_n) 56,000、重量平均分子量 (M_w) が 137,000 であった。実施例 1, および実施例 8 と比べ、空気を重合系へ添加されることにより、重合活性低下と分子量の低下があった。

【産業上の利用可能性】

【0136】

本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法により得られる環状オレフィン系付加重合体は、光学材料をはじめ、電子・電気部品、医療用器材、電気絶縁材料、包装材料にも使用することができる。

【0137】

光学材料としては、例えば、導光板、保護フィルム、偏向フィルム、位相差フィルム、タッチパネル、透明電極基板、CD、MD、DVD などの光学記録基板などや光学レンズ類、封止材などに用いられる。

【0138】

電子・電気部品としては、例えば、液晶表示素子、液晶基板、容器、トレイ、キャリアテープ、セパレーション・フィルム、洗浄容器、パイプ、チューブ、などに用いられる。

【0139】

医療用器材としては、例えば、薬品容器、アンプル、シリンジ、輸液用バック、サンプル容器、試験管、採血管、滅菌容器、パイプ、チューブなどに用いられる。

【0140】

電気絶縁材料としては、例えば、電線・ケーブルの被覆材料、コンピューター、プリンター、複写機などの OA 機器の絶縁材料、プリント基板の絶縁材料などに用いられる。

【書類名】要約書

【要約】

【解決手段】本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法は、

- (A) パラジウム化合物、
 - (B) イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物およびルイス酸性のアルミニウムまたはルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物、および、
 - (C) 特定のホスフィン化合物と有機アルミニウム化合物との付加錯体
- を含む多成分系触媒の存在下に、

環状オレフィン系化合物を含む単量体を付加重合することを特徴としている。

【効果】本発明によれば、環状オレフィン系化合物を高い重合活性で付加（共）重合し、環状オレフィン系付加重合体を生産性よく製造することができる。また、本発明によれば、重合系に微量の酸素が存在する場合であっても、重合活性への影響が小さく、極性基、特に加水分解性シリル基を有する環状オレフィン系化合物を含む単量体組成物を共重合した場合にも、高い重合活性で付加共重合することができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 3 5 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 9 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号

氏 名

J S R 株式会社